

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

①

Veröffentlichungsnummer:

0 024 669
B1

②

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
06.04.83

⑤

Int. Cl.³: **C 07 C 103/84, C 07 D 265/22,**
A 01 N 37/46, A 01 N 43/86

⑥

Anmeldenummer: 80104904.0

⑦

Anmeldetag: 18.08.80

⑤

Substituierte N-Benzoylanthransäurederivate und deren Anhydroverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Mittel dafür.

⑩

Priorität: 27.08.79 DE 2934543

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.81 Patentblatt 81/10

④

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.04.83 Patentblatt 83/14

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE

⑥

Entgegenhaltungen:
DE-A-2 720 427
DE-B-1 191 171
FR-A-2 377 768
FR-A-2 412 532
US-A-3 914 121

⑦

Patentinhaber: **BASF Aktiengesellschaft,**
Carl-Bosch-Strasse 38, D-6700 Ludwigshafen (DE)

⑦

Erfinder: **Parg, Adolf, Dr., Paray-le-Monial-Strasse 8,**
6702 Bad Duerkheim 5 (DE)
Erfinder: **Wuerzer, Bruno, Dr., Ruedigerstrasse 13,**
D-6701 Otterstadt (DE)
Erfinder: **Hamprecht, Gerhard, Dr.,**
Rote-Turm-Strasse 28, D-6940 Weinheim (DE)

EP 0 024 669 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Substituierte N-Benzoylanthranilsäurederivate und deren Anhydroverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Herbizide und Mittel dafür

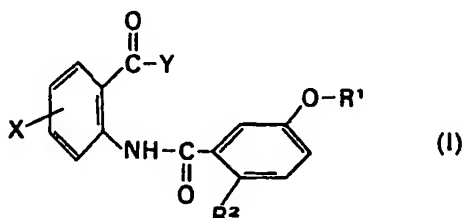
Die vorliegende Erfindung betrifft substituierte N-Benzoylanthranilsäurederivate und deren Anhydroverbindungen, Verfahren zu ihrer Herstellung, Herbizide, die diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten, sowie Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses mit diesen Verbindungen.

Es ist bekannt, dass 3-Phenoxybenzamide herbizid wirksam sind (DE-A-2 720 427). Weiterhin werden in der DE-PS 1 191 171 und der FR-PS 1 373 264 N-Benzoylanthranilsäure und ihre Anhydroverbindung sowie am Benzoylrest substituierte Derivate der N-Benzoylanthranilsäure und entsprechende substituierte Anhydroverbindungen als herbizid wirksam beschrieben. Die Wirkungsbeispiele zeigen, dass mit der unsubstituierten N-Benzoylanthranilsäure und ihrer Anhydroverbindung bei relativ hohen Dosierungen nur eine sehr eng begrenzte Artenzahl unerwünschter Pflanzen bekämpft werden kann. Die Verbindungen sind gut verträglich für monokotyle und dikotyle Kulturpflanzen. Ausserdem ist bekannt, dass N-Benzoylanthranilsäurederivate mit halogen- oder alkoxy-substituiertem Benzoylrest fungizid wirksam sind (FR-A-2 377 768).

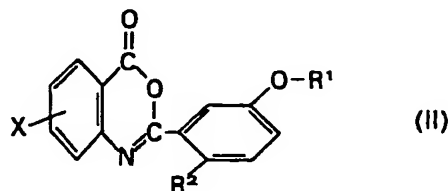
Eine Reihe von substituierten Anhydroverbindungen, d.h. 4H-3,1-Benzoxazin-4-onen, die in 2-Stellung einen substituierten Phenylrest tragen, werden in der US-PS 3 914 121 und der US-PS 3 970 652 als nicht-phytotoxisch bzw. aufgrund der erforderlichen hohen Aufwandmenge als wertlose Herbizide beschrieben.

Als besonders nützlich zur Bekämpfung von unerwünschter Vegetation in Getreide und zur Beseitigung breitblättriger Unkräuter in Sojabohnen wird in der US-PS 3 914 121 und der US-PS 3 970 652 eine Auswahl von 2-Aryl-4H-3,1-benzoxazin-4-on-Derivaten hervorgehoben, beispielsweise das 2-(m-Trifluormethyl-phenyl)-4H-3,1-benzoxazin-4-on. Dabei fällt auf, dass mit einer hohen Aufwandmenge von rund 11 kg/ha gearbeitet wird. Es wird zwar eine breite Palette monokotyle und dikotyle Kulturpflanzen als Indikatoren für die Phytotoxizität der Verbindungen aufgeführt, typische Vertreter von in Äckern verbreiteten breitblättrigen Unkräutern fehlen allerdings.

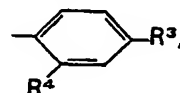
Es wurde gefunden, dass substituierte N-Benzoylanthranilsäurederivate der Formel I:



und deren Anhydroverbindungen der Formel II:

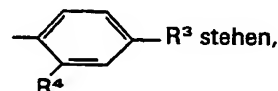


in denen R¹ für einen substituierten Phenylrest der Formel:



wobei R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander Halogen oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten, R² für Wasserstoff oder Nitro, X für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und Y für den Rest -OR⁶, in dem R⁶ Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder ein Alkalimetallkation bedeutet, stehen, bei verhältnismässig niedrigen Dosierungen selektiv herbizid wirken.

R¹ in den Formeln I und II kann für einen substituierten Phenylrest der Formel:



wobei R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander beispielsweise Fluor, Chlor, Brom, Jod, Trifluormethyl, Difluormethyl, Fluormethyl, Trichlormethyl, Dichlormethyl, Chlormethyl, Difluorchlormethyl, 1-Chloräthyl, 2-Chloräthyl, 1-Fluoräthyl, 2-Fluoräthyl, 2,2,2-Trichloräthyl, 2,2,2-Trifluoräthyl, 1,1,2,2-Tetrafluoräthyl, 1,1,2-Trifluor-2-chloräthyl, 1,1,2,2,2-Pentafluoräthyl bedeuten.

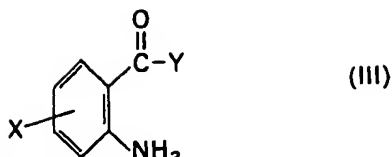
X kann beispielsweise Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Methyl, Äthyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Methoxy, Äthoxy bedeuten.

Y steht für den Rest -OR⁶, in dem R⁶ beispielsweise Wasserstoff, Methyl, Äthyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, Isobutyl, tert.-Butyl, ein Lithium-, Kalium-, Natriumion bedeutet.

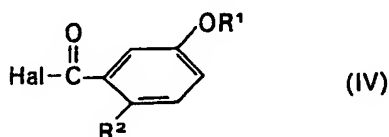
Bevorzugte Verbindungen sind solche, bei denen R¹ einen durch Chlor und Trifluormethyl substituierten Phenylrest, R² Wasserstoff oder Nitro, X Wasserstoff, Chlor, Methyl oder Methoxy und Y, wenn es sich um Verbindungen der Formel I handelt,

den Rest -OR⁶ bedeutet, wobei R⁶ Wasserstoff, Methyl oder ein Alkalimetallkation bedeutet.

Die N-Benzoylanthranilsäurederivate der Formel I erhält man durch Umsetzung von Anthranilsäurederivaten der Formel III:



in der X und Y die obengenannten Bedeutungen haben, mit ungefähr stöchiometrischen Mengen eines substituierten Benzoylhalogenids der Formel IV:



in der R¹ und R² die obengenannten Bedeutungen haben und Hal für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, steht, in wässrigem alkalischem Medium oder gegebenenfalls in Gegenwart eines säurebindenden Mittels in einem inerten organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich zwischen -30 und +150°C.

Zweckmässigerweise wird das Anthranilsäurederivat der Formel III dabei in wässrigem alkalischem Medium mit der ungefähr äquimolaren Menge an Benzoylhalogenid der Formel IV und der mindestens äquimolaren Menge an Alkalihydroxid, bezogen auf beide Ausgangsstoffe, umgesetzt [„J. Org. Chem.“, 9, 396-400 (1944)]. Ebenso kann die Reaktion gegebenenfalls in Anwesenheit eines säurebindenden Mittels in einem inerten organischen Lösungsmittel durchgeführt werden. Bei beiden Verfahrensweisen kann die Reaktionstemperatur im Bereich zwischen -30 und +150°C, vorzugsweise zwischen +20 und +80°C, variiert werden.

Die Umsetzung kann sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchgeführt werden.

Als inerte organische Lösungsmittel eignen sich Kohlenwasserstoffe, wie Ligroin, Benzin, Toluol, Pentan, Hexan, Cyclohexan, Petroläther; aliphatische und aromatische Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, 1,1- und 1,2-Dichloräthan, 1,1,1- und 1,1,2-Trichloräthan, Chlorbenzol, o,m,p-Dichlorbenzol, o,m,p-Chlortoluol; aliphatische und aromatische Nitrokohlenwasserstoffe, wie Nitrobenzol, Nitroäthan, o,m,p-Nitrotoluol; Nitrile, wie Acetonitril, Butyronitril, Isobutyronitril; Äther, wie Diäthyläther, Di-n-propyläther, Tetrahydrofuran, Dioxan; Ester, wie Acetessigester, Äthylacetat oder Isobutylacetat; und Amide, wie Formamid, Methylformamid und Dimethylformamid.

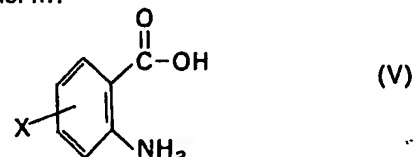
Als säurebindende Mittel können beispielsweise Alkalihydroxide, Alkalicarbonate und tertiäre organische Basen verwendet werden. Besonders geeignet sind Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triäthylamin, Pyridin, Trimethylamin, α-, β-, γ-Picolin, Lutidine, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, Chinolin, Tri-n-propylamin, Tri-n-butylamin, Acridin.

Die Zugabe der Ausgangsstoffe I und II kann in beliebiger Reihenfolge erfolgen.

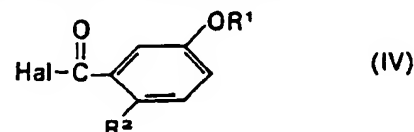
Die Verbindungen der Formel I können aus der

Reaktionsmischung isoliert werden, indem zunächst der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit Wasser verührt wird, wonach der verbleibende Rückstand wiederum abfiltriert wird. Ist das Endprodukt im Lösungsmittel löslich, wird dieses unter vermindertem Druck abgezogen, der Rückstand in Alkalilauge aufgenommen, filtriert und anschliessend mit Säure versetzt. Zur Isolierung des Endprodukts wird abgesaugt, der Rückstand wird umkristallisiert oder chromatographiert.

Die Anhydroverbindungen der Formel II lassen sich durch Umsetzung von Anthranilsäurederivaten der Formel III:



in der X die obengenannten Bedeutungen hat, mit mindestens dem einfachen molaren Überschuss eines substituierten Benzoylhalogenids der Formel IV:



in der R¹ und R² die obengenannten Bedeutungen haben und Hal für Halogen, insbesondere Fluor, Chlor oder Brom, steht, in Gegenwart eines aromatischen tertiärenamins bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 150°C herstellen.

Geeignete aromatische tertiäre Amine sind beispielsweise Pyridin, Chinolin, α-, β-, γ-Picolin, Acridin, α- und γ-Lutidin. Man verwendet die 2- bis 10-fache molare Menge an Amin pro Mol Anthranilsäurederivat der Formel V.

Zur Umsetzung wird das Benzoylhalogenid zweckmässigerweise in die Lösung des Anthranilsäurederivats im Amin einlaufen lassen. Die Umsetzung kann dabei kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Als Reaktionstemperatur wählt man eine Temperatur im Bereich zwischen 0 und 150°C, vorzugsweise 20 und 80°C [„J. Chem. Soc.“ (c) 1968, S. 1593-1597].

Die Verbindungen der Formel II können durch Einrühren des Reaktionsgemisches in Wasser isoliert werden. Dabei wird der verbleibende Rückstand abgesaugt, gegebenenfalls durch eine Alkaliwäsche von Spuren saurer Verunreinigung befreit und anschliessend durch Umkristallisieren oder Chromatographieren gereinigt.

Anhydroverbindungen der Formel II können auch durch Cyclisierung von N-Benzoyl-anthranilsäurederivat der Formel I in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels bei einer Temperatur zwischen 0 und 150°C erhalten werden.

Zu den bevorzugten wasserentziehenden Mitteln gehören Carbonsäureanhydride, wie Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Buttersäureanhydrid, gemischte Carbonsäureanhydride, wie Ameisensäureessigsäureanhydrid, Ameisensäurepropionsäureanhydrid, Ameisensäurebuttersäureanhydrid, Essigsäurepropionsäureanhydrid,

Essigsäurebuttersäureanhydrid, Propionsäurebuttersäureanhydrid, ferner Dicyclohexylcarbodiimid und Thionylchlorid. Die Cyclisierung wird unter Zusatz der 1- bis 10-fachen molaren Menge an wasserentziehendem Mittel, bezogen auf N-Benzoyl-anthranilsäurederivat der Formel I, durchgeführt.

Die Reaktion kann bei einer Temperatur von 0 bis 150°C, vorzugsweise von 50 bis 100°C, während 30 min bis 5 h kontinuierlich oder diskontinuierlich geführt werden.

Die Isolierung der Endprodukte aus der Reaktionslösung erfolgt durch Einengen des Reaktionsgemisches bis zur Trockne. Der verbleibende Rückstand kann gegebenenfalls durch eine Alkalwäsche von Spuren saurer Verunreinigung befreit und anschliessend durch Umkristallisation oder Chromatographieren gereinigt werden [„J. Org. Chem.“ 14, 967-981 (1949)].

Die als Ausgangsstoffe benötigten Benzoylhalogenide der Formel IV können nach bekannten Methoden aus den entsprechenden Benzoesäuren hergestellt werden. (Houben-Weyl, „Methoden der organ. Chem.“, Bd. 8, S. 463 ff., Georg Thieme-Verlag, Stuttgart, 1952.) Die Phenoxy- bzw. Heteroaryloxy-substituierten Benzoesäuren können nach der Methode der Williamson'schen Äthersynthese aus dem Phenolat der jeweiligen 3-Hydroxybenzoesäure und den entsprechenden Halogenbenzolen erhalten werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen der Formeln I und II. Gewichtsteile verhalten sich zu Volumenteilen wie kg zu l.

Beispiel 1

Zu einer Lösung von 75,58 Gewichtsteilen Anthranilsäuremethylester in 500 Volumenteilen absolutem Diäthyläther werden bei Raumtemperatur gleichzeitig eine Lösung von 190 Volumenteilen 3-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-6-nitrobenzoesäurechlorid in 120 Volumenteilen absolutem Diäthyläther und 50,5 Gewichtsteile Triäthylamin zugetropft. Die Reaktionsmischung wird anschliessend auf Rückfluss erhitzt, 1 h nachgerührt, abgekühlt und abgesaugt. Der Rückstand wird in 2000 Gewichtsteile Wasser eingerührt und ausschliessend abgesaugt. Man erhält 240 Gewichtsteile (97% d.Th.) N-3'-(2''-Chlor-4''-trifluormethylphenoxy)-6'-nitrobenzoylanthranilsäuremethylester vom Fp. 123-126°C.

Analyse:

berechnet: C 52,5 H 2,5 N 5,8 Cl 7,4 F 11,85%
gefunden: C 52,6 H 2,8 N 5,8 Cl 7,4 F 11,4 %

Beispiel 2

247 Gewichtsteile N-3'-(2''-Chlor-4''-trifluormethylphenoxy)-6'-nitrobenzoylanthranilsäuremethylester werden zusammen mit einer Lösung von 33,7 Gewichtsteilen Kaliumhydroxid in 200 Gewichtsteilen Wasser und 200 Volumenteilen Äthanol 1 h unter Rückfluss erhitzt. Danach kühlt man ab und säuert die klare Reaktionslösung mit 3 n Salzsäure an. Dabei scheidet sich ein Öl ab,

das in Diäthyläther aufgenommen wird. Durch Zusatz von Petroläther erhält man ein kristallines Produkt; nach dem Absaugen erhält man 200 Gewichtsteile (83% d.Th.) N-3'-(2''-Chlor-4''-trifluormethylphenoxy)-6'-nitrobenzoylanthranilsäure vom Fp. 187-192°C.

Analyse:

berechnet: C 52,5 H 2,5 N 5,8 Cl 7,4 F 11,85%
gefunden: C 52,6 H 2,8 N 5,8 Cl 7,4 F 11,4 %

Beispiel 3

Zu einer Lösung von 6,9 Gewichtsteilen Anthranilsäure in 100 Volumenteilen absolutem Tetrahydrofuran werden bei Raumtemperatur 18,1 Gewichtsteile 3-(2'-Chlor-4'-trifluormethylphenoxy)-6-nitrobenzoesäurechlorid in 40 Volumenteilen absolutem Tetrahydrofuran und 5,1 Gewichtsteile Triäthylamin gleichzeitig zugetropft. Die Reaktionsmischung wird anschliessend auf Rückfluss aufgeheizt und 1 h nachgerührt. Nach dem Abkühlen saugt man ab und engt das Filtrat ein. Der ölige Rückstand wird in 40 Volumenteilen Diäthyläther aufgenommen, einmal mit verdünnter Salzsäure und dann zweimal mit 1 n Natronlauge extrahiert. Die vereinigten alkalischen Phasen werden dann mit 2 n Salzsäure angesäuert und das Produkt abgesaugt. Man erhält 10 Gewichtsteile (42% d.Th.) N-3'-(2''-Chlor-4''-trifluormethylphenoxy)-6'-nitrobenzoylanthranilsäure vom Fp. 182-185°C.

Analyse:

berechnet: C 52,5 H 2,5 N 5,8 Cl 7,8 F 11,85%
gefunden: C 52,2 H 2,2 N 5,9 Cl 7,2 F 10,9 %

Beispiel 4

24 Gewichtsteile N-3'-(2''-Chlor-4''-trifluormethylphenoxy)-6-nitrobenzoylanthranilsäure werden in eine Lösung von 2 Gewichtsteile Natriumhydroxid in 100 Volumenteilen absolutem Methanol eingetragen und 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt. Nach Einengen der Lösung verbleiben als Rückstand 25 Gewichtsteile (100% d.Th.) N-3'-(2''-Chlor-4''-trifluormethylphenoxy)-6'-nitrobenzoylanthranilsäurenatriumsalz.

Analyse:

berechnet: C 50,2 H 2,2 N 5,6 Cl 7,1 Na 4,6%
gefunden: C 49,9 H 2,6 N 5,6 Cl 7,0 Na 4,0%

Beispiel 5

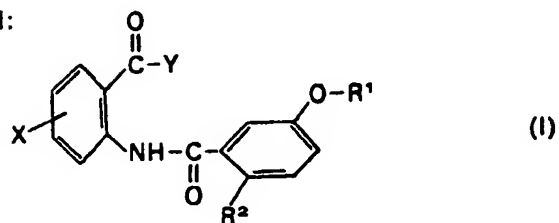
24 Teile N-3-(2'-Chlor-4'-trifluormethyl)phenoxy-6-nitrobenzoylanthranilsäure werden mit 200 Teilen Essigsäureanhydrid 4 h auf Rückfluss erhitzt. Man filtriert ab und engt im Vakuum zur Trockne ein. Nach Umkristallisation des Rückstandes aus Äthanol erhält man 18 Teile (78% d.Th.) 2-[3'-(2''-Chlor-4''trifluormethylphenoxy)-6'-nitrophenyl]-4H-1,3-benzoxazin-4-on vom Fp. 131-135°C.

Analyse:

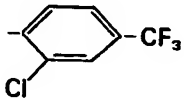
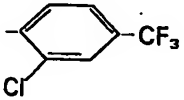
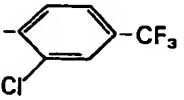
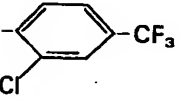
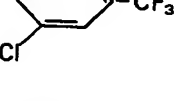
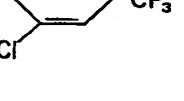
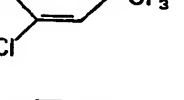
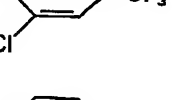
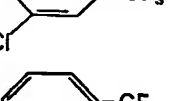
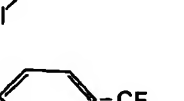
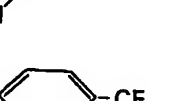
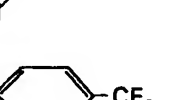

berechnet:
C 54,51 H 2,18 N 6,05 Cl 7,66 F 12,32%
gefunden:
C 54,2 H 2,3 N 5,9 Cl 7,2 F 12,0 %

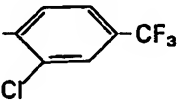
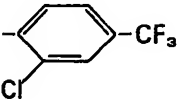
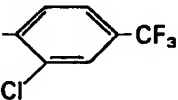
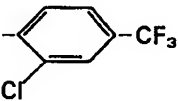
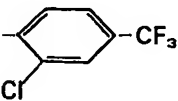
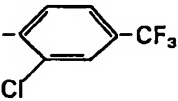
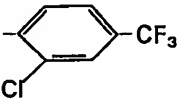
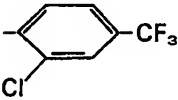
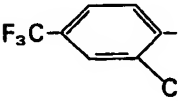
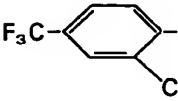
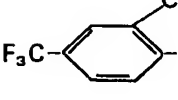
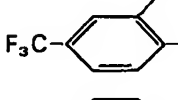
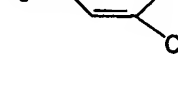
Nach analogen Verfahren können beispielsweise folgende Verbindungen der Formeln I und II synthetisiert werden:

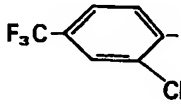
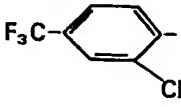
a) Verbindungen der Formel I:



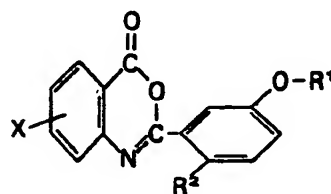
Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Fp. [°C]
6		H	H	OH	
7		NO ₂	H	OH	125-130
8		H	H	OH	
9		NO ₂	H	OH	
10		H	H	OH	
11		NO ₂	H	OH	
12		H	H	OH	178-183
13		H	H	OCH ₃	88-92
14		H	3-OCH ₃	OH	
15		NO ₂	3-OCH ₃	OH	185-192

Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Fp. [°C]
16		NO ₂	6-Cl	OH	130-135
17		NO ₂	6-F	OH	162-164
18		H	3-CH ₃	OH	156-159
19		H	3-CH ₃	OCH ₃	83-87
20		H	3-CH ₃	ONa	[ν _{C=O} = 1580 cm ⁻¹]
21		NO ₂	3-CH ₃	OH	216-219
22		H	3-Cl	OH	120-126
23		NO ₂	3-Cl	OH	209-211
24		NO ₂	3-Cl	OCH ₃	140-143
25		H	3-F	OH	
26		NO ₂	3-F	OH	
27		H	4-Cl	OH	
28		NO ₂	4-Cl	OCH ₃	186-189

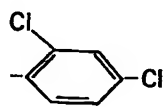
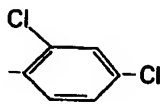
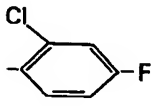
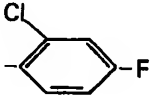
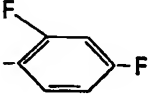
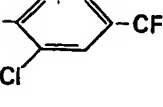
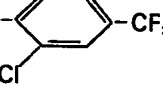
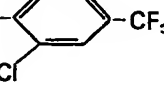
Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Fp. [°C]
29		NO ₂	4-Cl	OH	230-232
30		NO ₂	4-Cl	ONa	[ν _{C=O} = 1670 cm ⁻¹]
31		CN	H	OH	
32		H	H	OCH ₃	100-104
33		H	H	ONa	[ν _{C=O} = 1680 cm ⁻¹]
34		NO ₂	H	OCH ₃	85-92
35		NO ₂	H	ONa	[ν _{C=O} = 1660 cm ⁻¹]
36		NO ₂	5-Cl	OH	223-227
37		NO ₂	3-CH ₃	OCH ₃	170-173
38		NO ₂	3-OCH ₃	OCH ₃	150-154
39		NO ₂	5-Cl	OH	223-227
40		H	H	ONa	[ν _{C=O} = 1580 cm ⁻¹]
41		H	6-Cl	OCH ₃	n _D ²⁵ = 1,5858

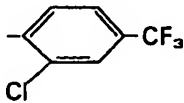
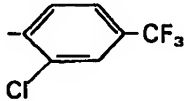
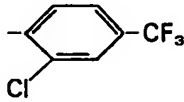
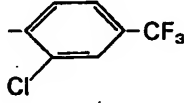
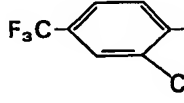
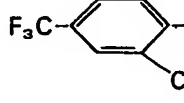
Nr.	R ¹	R ²	X	Y	Fp. [°C]
42		H	6-Cl	OH	181-185
43		H	6-Cl	ONa	[$\nu_{C=O} = 1600 \text{ cm}^{-1}$]

b) Verbindungen der Formel II



(II)

Nr.	R ¹	R ²	X	Fp. [°C]
44		H	H	
45		NO ₂	H	165-170
46		H	H	
47		NO ₂	H	
48		NO ₂	H	
49		H	H	141-143
50		NO ₂	8-OCH ₃	175-178
51		NO ₂	8-CH ₃	129-134

Nr.	R ¹	R ²	X	Fp. [°C]
52		H	8-CH ₃	83-87
53		NO ₂	5-Cl	161-164
54		NO ₂	5-F	109-113
55		NO ₂	7-Cl	138-141
56		H	8-Cl	120-128
57		H	5-Cl	150-153

In Anbetracht der guten Verträglichkeit und der Vielseitigkeit der Applikationsmethoden können die erfindungsgemässen Herbizide oder diese enthaltende Mittel in einer grossen Zahl von Kulturpflanzen zur Beseitigung unerwünschten Pflanzenwuchses eingesetzt werden. Die Aufwand-

35

mengen können dabei je nach Zusammensetzung und Wachstumsstadien der Unkrautflora zwischen 0,1 und 15, vorzugsweise jedoch zwischen 0,2 und 3,0 kg pro Hektar schwanken.

In Betracht kommen beispielsweise folgende Kulturen:

Botanischer Name (Abk. in Tabelle)	Deutscher Name	Englischer Name
<i>Allium cepa</i>	Küchenzwiebel	onions
<i>Ananas comosus</i>	Ananas	pineapple
<i>Arachis hypogaea</i>	Erdnuss	peanuts (groundnuts)
<i>Asparagus officinalis</i>	Spargel	asparagus
<i>Avena sativa</i>	Hafer	oats
<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>altissima</i>	Zuckerrübe	sugarbeets
<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>rapa</i>	Futterrübe	fodder beets
<i>Beta vulgaris</i> spp. <i>esculenta</i>	Rote Rübe	table beets, red beets
<i>Brassica napus</i> var. <i>napus</i>	Raps	rape seed
<i>Brassica napus</i> var. <i>napobrassica</i>	Kohlrübe	
<i>Brassica napus</i> var. <i>rapa</i>	Weisse Rübe	turnips
<i>Brassica rapa</i> var. <i>silvestris</i>	Rübsen	
<i>Camellia sinensis</i>	Teestrauch	tea plants
<i>Carthamus tinctorius</i>	Saflor-Färberdistel	safflower
<i>Carya illinoensis</i>	Pekannussbaum	pecan trees
<i>Citrus limon</i>	Zitrone	lemon
<i>Citrus maxima</i>	Pampelmuse	grapefruits
<i>Citrus reticulata</i>	Mandarine	
<i>Citrus sinensis</i>	Apfelsine, Orange	orange trees
<i>Coffea arabica</i> (<i>Coffea canephora</i> , <i>Coffea liberica</i>)	Kafee	coffee plants
<i>Cucumis melo</i>	Melone	melons

Botanischer Name (Abk. in Tabelle)	Deutscher Name	Englischer Name
<i>Cucumis sativus</i>	Gurke	cucumber
<i>Cynodon dactylon</i>	Bermudagrass	Bermudagrass in turfs and lawns
<i>Daucus carota</i>	Möhre	carrots
<i>Elaeis guineensis</i>	Ölpalme	oil palms
<i>Fragaria vesca</i>	Erdbeere	strawberries
<i>Glycine max</i>	Sojabohne	soybeans
<i>Gossypium hirsutum</i> (<i>Gossypium arboreum</i> <i>Gossypium herbaceum</i> <i>Gossypium vitifolium</i>)	Baumwolle	cotton
<i>Helianthus annuus</i>	Sonnenblume	sunflowers
<i>Helianthus tuberosus</i>	Topinambur	
<i>Hevea brasiliensis</i>	Parakautschukbaum	rubber plants
<i>Hordeum vulgare</i>	Gerste	barley
<i>Humulus lupulus</i>	Hopfen	hop
<i>Ipomea batatas</i>	Süßkartoffeln	sweet potato
<i>Juglans regia</i>	Walnussbaum	walnut trees
<i>Lactuca sativa</i>	Kopfsalat	lettuce
<i>Lens culinaris</i>	Linse	lentils
<i>Linum usitatissimum</i>	Faserlein	flax
<i>Lycopersicon lycopersicum</i>	Tomate	tomato
<i>Malus spp.</i>	Apfel	apple trees
<i>Manihot esculenta</i>	Maniok	cassava
<i>Medicago sativa</i>	Luzerne	alfalfa (lucerne)
<i>Mentha piperita</i>	Pfefferminze	peppermint
<i>Musa spp.</i>	Obst- u. Mehlbanane	banana plants
<i>Nicotiana tabacum (N. rustica)</i>	Tabak	tobacco
<i>Olea europea</i>	Ölbaum	olive trees
<i>Oryza sativa</i>	Reis	rice
<i>Panicum miliaceum</i>	Rispenhirse	
<i>Phaseolus lunatus</i>	Mondbohne	limabeans
<i>Phaseolus mungo</i>	Erbsenbohne	mungbeans
<i>Phaseolus vulgaris</i>	Buschbohnen	snapbeans, green beans, dry beans
<i>Pennisetum glaucum</i>	Perl- oder Rohrkolbenhirse	
<i>Petroselinum crispum spp. tuberosum</i>	Wurzelpetersilie	parsley
<i>Picea abies</i>	Rotfichte	Norway spruce
<i>Abies alba</i>	Weisstanne	fire
<i>Pinus spp.</i>	Kiefer	pine trees
<i>Pisum sativum</i>	Gartenerbse	English peas
<i>Prunus avium</i>	Süßkirsche	cherry trees
<i>Prunus domestica</i>	Pflaume	plum trees
<i>Prunus dulcis</i>	Mandelbaum	almond trees
<i>Prunus persica</i>	Pfirsich	peach trees
<i>Pyrus communis</i>	Birne	pear trees
<i>Ribes sylvestre</i>	Rote Johannisbeere	red currants
<i>Ribes uva-crispa</i>	Stachelbeere	
<i>Ricinus communis</i>	Rizinus	
<i>Saccharum officinarum</i>	Zuckerrohr	sugar cane
<i>Secale cereale</i>	Roggen	rye
<i>Sesamum indicum</i>	Sesam	Sesame
<i>Solanum tuberosum</i>	Kartoffel	Irish potato
<i>Sorghum bicolor (s. vulgare)</i>	Mohrenhirse	sorghum
<i>Sorghum dochna</i>	Zuckerhirse	
<i>Spinacia oleracea</i>	Spinat	spinach
<i>Theobroma cacao</i>	Kakaobaum	cacao plants
<i>Trifolium pratense</i>	Rotklee	red clover
<i>Triticum aestivum</i>	Weizen	wheat
<i>Vaccinium corymbosum</i>	Kulturheidelbeere	blueberry
<i>Vaccinium vitis-idaea</i>	Preiselbeere	cranberry
<i>Vicia faba</i>	Pferdebohnen	tick beans

Botanischer Name (Abk. in Tabelle)	Deutscher Name	Englischer Name
<i>Vigna sinensis</i> (<i>V. unguiculata</i>)	Kuhbohne	cow peas
<i>Vitis vinifera</i>	Weinrebe	grapes
<i>Zea mays</i>	Mais	Indian corn, sweet corn

Die erfindungsgemässen Substanzen können beispielsweise in Form von direkt versprühbaren Lösungen, Pulvern, Suspensionen, auch hochprozentigen wässerigen, öligen oder sonstigen Suspensionen oder Dispersionen, Emulsionen, Öldispersionen, Pasten, Stäubemitteln, Streumitteln oder Granulaten durch Versprühlen, Vernebeln, Verstäuben, Verstreuen oder Giessen angewendet werden. Die Anwendungsformen richten sich ganz nach den Verwendungszwecken; sie sollten in jedem Fall möglichst die feinste Verteilung der erfindungsgemässen Wirkstoffe gewährleisten.

Zur Herstellung von direkt versprühbaren Lösungen, Emulsionen, Pasten und Öldispersionen kommen Mineralölfraktionen von mittlerem bis hohem Siedepunkt wie Kerosin oder Dieselöl, ferner Kohlenteeröle, sowie Öle pflanzlichen oder tierischen Ursprungs, aliphatische, cyclische und aromatische Kohlenwasserstoffe, z.B. Benzol, Toluol, Xylol, Paraffin, Tetrahydronaphthalin, alkylierte Naphthaline oder deren Derivate, z.B. Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Cyclohexanol, Cyclohexanon, Chlorbenzol, Isophoron, stark polare Lösungsmittel, wie z.B. Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, N-Methylpyrrolidon, Wasser, in Betracht.

Wässrige Anwendungsformen können aus Emulsionskonzentraten, Pasten oder netzbaren Pulvern (Spritzpulvern), Öldispersionen durch Zusatz von Wasser bereitet werden. Zur Herstellung von Emulsionen, Pasten oder Öldispersionen können die Substanzen als solche oder in einem Öl oder Lösungsmittel gelöst, mittels Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel in Wasser homogenisiert werden. Es können aber auch aus wirksamer Substanz, Netz-, Haft-, Dispergier- oder Emulgiermittel und eventuell Lösungsmittel oder Öl bestehende Konzentrate hergestellt werden, die zur Verdünnung mit Wasser geeignet sind.

Als oberflächenaktive Stoffe kommen Alkali-, Erdalkali-, Ammoniumsalze von Signinsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäuren, Phenolsulfonsäure, Alkylarylsulfonate, Alkylsulfate, Alkylsulfonate, Alkali- und Erdalkalisalze der dibutyl-naphthalinsulfonsäure, Laurylathersulfat, Fettalkoholsulfate, fettsaure Alkali- und Erdalkalisalze, Salze sulfatierter Hexadecanole, Heptadecanole, Octadecanole, Salze von sulfatiertem Fettalkoholglykoläther, Kondensationsprodukte von sulfoniertem Naphthalin und Naphtalinderivaten mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte des Naphthalins bzw. der Naphthalinsulfonsäuren mit Phenol und Formaldehyd, Polyoxyäthylenoctylphenoläther, äthoxyliertes Isooctylphenol-, Octylphenol-, Nonylphenol, Alkylphenolpolyglykol-

äther, Tributylphenylpolyglykoläther, Alkalaryl-polyätheralkohole, Isotridecylalkohol, Fettalkoholäthylenoxidkondensate, äthoxyliertes Rizinusöl, Polyoxyäthylenalkyläther, äthoxyliertes Polyoxypropylen, Laurylalkoholpolyglykoläther-acetal, Sorbitester, Lignin, Sulfitaugen und Methylzellulose in Betracht.

Pulver, Streu- und Stäubemittel können durch Mischen oder gemeinsames Vermahlen der wirksamen Substanzen mit einem festen Trägerstoff hergestellt werden.

Granulate, z.B. Umhüllungs-, Imprägnierungs- und Homogengranulate, können durch Bindung der Wirkstoffe an festen Trägerstoffen hergestellt werden. Feste Trägerstoffe sind Mineralerden wie Silicagel, Kieselsäuren, Kieselgele, Silikate, Talkum, Kaolin, Attaclay, Kalkstein, Kreide, Talkum, Bolus, Löss, Ton, Dolomit, Diatomeenderde, Calcium- und Magnesiumsulfat, Magnesiumoxid, gemahlene Kunststoffe, Düngemittel, wie z.B. Ammoniumsulfat, Ammoniumphosphat, Ammoniumnitrat, Harnstoffe und pflanzliche Produkte, wie Getreidemehle, Baumrinden-, Holz- und Nusschalenmehl, Zellulosepulver und andere feste Trägerstoffe.

Die Formulierungen enthalten zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 Gewichtsprozent, Wirkstoff.

Beispiele für Formulierungen sind:

I. Man vermischt 90 Gewichtsteile der Verbindung gemäss Beispiel 1 mit 10 Gewichtsteilen N-Methyl- α -pyrrolidon und erhält eine Lösung, die zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet ist.

II. 20 Gewichtsteile der Verbindung gemäss Beispiel 2 werden in einer Mischung gelöst, die aus 80 Gewichtsteilen Xylol, 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 8 bis 10 mol Äthylenoxid an 1 mol Ölsäure-N-monoäthanolamid, 5 Gewichtsteilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure und 5 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Äthylenoxid an 1 mol Rizinusöl besteht. Durch Ausgiessen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

III. 20 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 37 werden in einer Mischung gelöst, die aus 40 Gewichtsteilen Cyclohexanon, 30 Gewichtsteilen Isobutanol, 20 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 7 mol Äthylenoxid an 1 mol Isooctylphenol und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Äthylenoxid an 1 mol Rizinusöl besteht. Durch Eingiessen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

IV. 20 Gewichtsteile der Verbindung gemäss Beispiel 5 werden in einer Mischung gelöst, die aus 25 Gewichtsteilen Cyclohexanol, 65 Gewichtsteilen einer Mineralölfraction vom Siedepunkt 210 bis 280°C und 10 Gewichtsteilen des Anlagerungsproduktes von 40 mol Äthylenoxid an 1 mol Rizinusöl besteht. Durch Eingiessen und feines Verteilen der Lösung in 100 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine wässrige Dispersion, die 0,02 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

V. 20 Gewichtsteile der Verbindung gemäss Beispiel 4 werden mit 3 Gewichtsteilen des Natriumsalzes der Diisobutyl-naphtalin- α -sulfonsäure, 17 Gewichtsteilen des Natriumsalzes einer Ligninsulfonsäure aus einer Sulfita-blaue und 60 Gewichtsteilen pulverförmigem Kieselsäuregel gut vermischt und in einer Hammermühle vermahlen. Durch feines Verteilen der Mischung in 20 000 Gewichtsteilen Wasser erhält man eine Spritzbrühe, die 0,1 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

VI. 3 Gewichtsteile der Verbindung Nr. 20 werden mit 97 Gewichtsteilen feinteiligem Kaolin vermischt. Man erhält auf diese Weise ein Stäubemittel, das 3 Gewichtsprozent des Wirkstoffs enthält.

VIII. 20 Teile der Verbindung Nr. 11 werden mit 2 Teilen Calciumsalz der Dodecylbenzolsulfonsäure, 8 Teilen Fettalkoholpolyglykoläther, 2 Teilen Natriumsalz eines Phenolharnstoffformaldehyd-kondensates und 68 Teilen eines paraffinischen Mineralöls innig vermischt. Man erhält eine stabile ölige Dispersion.

Die N-Benzoylanthransäurederivate der Formel I und ihre Anhydroverbindungen der Formel II können sowohl unter sich als auch mit zahlreichen Vertretern anderer herbizider oder wachstumsregulierender Wirkstoffe gemischt und gemeinsam ausgebracht werden. Beispielsweise kommen als Mischungskomponenten Diazine, Benzothiadiazine, 2,6-Dinitroaniline, N-Phenylcarbamate, Biscarbamate, Thiocarbamate, Halogen-carbonsäuren, Triazine, Amide, Harnstoffe, Diphenyläther, Triazinone, Uracile, Benzofuran-derivate und andere in Betracht. Solche Kombinationen dienen zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums und erzielen zuweilen synergistische Effekte.

Eine Reihe von Wirkstoffen, welche zusammen mit den neuen Verbindungen für verschiedenste Anwendungsbereiche sinnvolle Mischungen ergeben, werden beispielhaft aufgeführt:

5-Amino-4-chlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon
 5-Amino-4-brom-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon
 5-Amino-4-chlor-2-cyclohexyl-3(2H)-pyridazinon
 5-Amino-4-brom-2-cyclohexyl-3(2H)-pyridazinon
 5-Methylamino-4-chlor-2-m-trifluormethyl-phenyl-3(2H)-pyridazinon
 5-Methylamino-4-chlor-2-m- $\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -tetrafluoräthoxyphenyl-3(2H)-pyridazinon
 5-Dimethylamino-4-chlor-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon
 4,5-Dimethoxy-2-phenyl-3(2H)-pyridazinon

4,5-Dimethoxy-2-cyclohexyl-3(2H)-pyridazinon
 4,5-Dimethoxy-2-m-trifluormethylphenyl-3(2H)-pyridazinon
 5-Methoxy-4-chlor-2-m-trifluormethylphenyl-3(2H)-pyridazinon
 5-Amino-4-brom-2-m-methylphenyl-3(2H)-pyridazinon
 3-(1-Methyläthyl)-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid und Salze
 3-(1-Methyläthyl)-8-chlor-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid und Salze
 3-(1-Methyläthyl)-8-fluor-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid und Salze
 3-(1-Methyläthyl)-8-methyl-1H-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid und Salze
 1-Methoxymethyl-3-(1-methyläthyl)-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid
 1-Methoxymethyl-8-chlor-3-(1-methyläthyl)-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid
 1-Methoxymethyl-8-fluor-3-(1-methyläthyl)-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid
 1-Cyan-8-chlor-3-(1-methyläthyl)-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid
 1-Cyan-8-fluor-3-(1-methyläthyl)-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid
 1-Cyan-8-methyl-3-(1-methyläthyl)-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid
 1-Cyan-3-(1-methyläthyl)-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid
 1-Azidomethyl-3-(1-methyläthyl)-2,1,3-benzothiadiazin-4(3H)-on-2,2-dioxid
 3-(1-methyläthyl)-1H-(pyridino)-[3,2-e]2,1,3-thiadiazin-(4)-on-2,2-dioxid
 N-(1-Äthylpropyl)-2,6-dinitro-3,4-dimethylanilin
 N-(1-Methyläthyl)-N-äthyl-2,6-dinitro-4-trifluormethylanilin
 N-n-Propyl-N- β -chloräthyl-2,6-dinitro-4-trifluormethylanilin
 N-n-Propyl-N-cyclopropylmethyl-2,6-dinitro-4-trifluormethylanilin
 N-Bis(n-propyl)-2,6-dinitro-3-amino-4-trifluormethylanilin
 N-Bis(n-propyl)-2,6-dinitro-4-methyl-anilin
 N-Bis(n-propyl)-2,6-dinitro-4-methylsulfonyl-anilin
 N-Bis(n-propyl)-2,6-dinitro-4-aminosulfonyl-anilin
 Bis(β -chloräthyl)-2,6-dinitro-4-methyl-anilin
 N-Äthyl-N-(2-methylallyl)-2,6-dinitro-4-trifluormethyl-anilin
 N-Methylcarbaminsäure-3,4-dichlorbenzylester
 N-Methylcarbaminsäure-2,6-di(tert.-butyl)-4-methylphenylester
 N-Phenylcarbaminsäure-isopropylester
 N-3-Fluorphenylcarbaminsäure-3-methoxypropyl-2-ester
 N-3-Chlorphenylcarbaminsäure-isopropylester
 N-3-Chlorphenylcarbaminsäure-butin-1-yl-3-ester
 N-3-Chlorphenylcarbaminsäure-4-chlor-butin-2-yl-1-ester
 N-3,4-Dichlorphenylcarbaminsäure-methylester
 N-(4-Amino-benzolsulfonyl)-carbaminsäure-methylester

O-(N-Phenylcarbamoyl)-propanonoxim
 N-Äthyl-2-(phenylcarbamoyl)-oxypropion-
 säureamid
 3'-N-Isopropyl-carbamoyloxy-propionanilid
 Äthyl-N-(3-(N'-phenylcarbamoyloxy)-phenyl)-
 carbamat
 Methyl-N-(3-(N'-methyl-N'-phenylcarbamoyl-
 oxy)-phenyl)-carbamamat
 Isopropyl-N-(3-(N'-äthyl-N'-phenylcarbamoyl-
 oxy)-phenyl)-carbamamat
 Methyl-N-(3-(N'-3-methylphenylcarbamoyl-
 oxy)-phenyl)-carbamamat
 Methyl-N-(3-(N'-4-fluorphenylcarbamoyloxy)-
 phenyl)-carbamamat
 Methyl-N-(3-(N'-3-chlor-4-fluorphenylcarba-
 moyloxy)-phenyl)-carbamamat
 Äthyl-N-(3-(N'-3-chlor-4-
 fluorphenylcarbamoyloxy)-phenyl)-carbamamat
 Äthyl-N-(3-(N'-3,4-difluorphenylcarbamoyl-
 oxy)-phenyl)-carbamamat
 Methyl-N-(3-(N'-3,4-difluorphenylcarbamoyl-
 oxy)-phenyl)-carbamamat
 N-3-(4-Fluorphenoxycarbonylamino)-phenyl-
 carbaminsäure-methylester
 N-3-(2-Methylphenoxycarbonylamino)-phenyl-
 carbaminsäureäthylester
 N-3-(4-Fluorphenoxycarbonylamino)-phenyl-
 thiocarbaminsäuremethylester
 N-3-(2,4,5-Trimethylphenoxycarbonylamino)-
 phenylthiolcarbaminsäure-methylester
 N-3-(Phenoxycarbonylamino)-phenylthiolcar-
 baminsäure-methylester
 N,N-Diäthyl-thiolcarbaminsäure-p-chlorbenzyl-
 ester
 N,N-Di-n-propyl-thiolcarbaminsäure-äthylester
 N,N-Di-n-propyl-thiolcarbaminsäure-n-propyl-
 ester
 N,N-Di-isopropyl-thiolcarbaminsäure-2,3-di-
 chlorallylester
 N,N-Di-isopropyl-thiolcarbaminsäure-2,3,3-tri-
 chlorallylester
 N,N-Di-isopropyl-thiolcarbaminsäure-3-methyl-
 5-isoxazolyl-methylester
 N,N-Di-isopropyl-thiolcarbaminsäure-3-äthyl-5-
 isoxazolyl-methylester
 N,N-Di-sec.-butyl-thiolcarbaminsäure-äthylester
 N,N-Di-sec.-butyl-thiolcarbaminsäure-benzyl-
 ester
 N-Äthyl-N-cyclohexyl-thiolcarbaminsäure-
 äthylester
 N-Äthyl-N-bicyclo-[2,2,1]-heptyl-thiolcarb-
 aminsäureäthylester
 S-(2,3-Dichlorallyl)-(2,2,4-trimethyl-azetidin)-
 1-carbothiolat
 S-(2,3,3-Trichlorallyl)-(2,2,4-trimethyl-azeti-
 din)-1-carbothiolat
 S-Äthyl-hexahydro-1-H-azepin-1-carbothiolat
 S-Benzyl-3-methylhexahydro-1-H-azepin-1-
 carbothiolat
 S-Benzyl-2,3-dimethylhexahydro-1-H-azepin-
 1-carbothiolat
 S-Äthyl-3-methylhexahydro-1-H-azepin-1-
 carbothiolat
 N-Äthyl-N-n-butyl-thiolcarbaminsäure-n-pro-
 pyllester

N,N-Dimethyl-dithiocarbaminsäure-2-chlorallyl-
 ester
 N-Methyl-dithiocarbaminsäure-natrium
 Trichloressigsäure-Na salz
 α,α-Dichlorpropionsäure-Na salz
 α,α-Dichlorbuttersäure-Na salz
 α,α,β,β-Tetrafluorpropionsäure-Na salz
 α-Methyl-α,β-dichlorpropionsäure-Na salz
 α-Chlor-β-(4-chlorphenyl)-propionsäure-
 methylester
 α,β-Dichlor-β-phenylpropionsäure-methylester
 Benzamido-oxy-essigsäure
 2,3,5-Trijodbenzoesäure (Salze, Ester, Amide)
 2,3,6-Trichlorbenzoesäure (Salze, Ester, Amide)
 2,3,5,6-Tetrachlorbenzoesäure (Salze, Ester,
 Amide)
 2-Methoxy-3,6-dichlorbenzoesäure (Salze,
 Ester, Amide)
 2-Methoxy-3,5,6-trichlorbenzoesäure (Salze,
 Ester, Amide)
 3-Amino-2,5,6-trichlorbenzoesäure (Salze, Ester,
 Amide)
 O,S-Dimethyl-tetrachlor-thioterephthalat
 Dimethyl-2,3,5,6-tetrachlor-terephthalat
 Dinatrium-3,6-endoxohexahydro-phthalat
 4-Amino-3,5,6-trichlor-picolinsäure (Salze)
 2-Cyan-3-(N-methyl-N-phenyl)-amino-acryl-
 säureäthylester
 2-[4-(4'-Chlorphenoxy)-phenoxy]-propion-
 säureisobutylester
 2-[4-(2',4'-Dichlorphenoxy)-phenoxy]-pro-
 pionsäuremethylester
 2-[4-(4'-Trifluormethylphenoxy)-phenoxy]-pro-
 pionsäuremethylester
 2-[4-(2'-Chlor-4'-trifluorphenoxy)-phenoxy]-
 propionsäure-Na salz
 2-[4-(3',5'-dichlorpyridyl-2-oxy)-phenoxy]-
 propionsäure-Na salz
 2-(N-Benzoyl-3,4-dichlorphenylamino)-pro-
 pionsäureäthylester
 2-(N-Benzoyl-3-chlor-4-fluorphenylamino)-
 propionsäure-methylester
 2-(N-Benzoyl-3-chlor-4-fluorphenylamino)-
 propionsäure-isopropylester
 2-Chlor-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-
 triazin
 2-Chlor-4-äthylamino-6-(amino-2'-propion-
 itril)-1,3,5-triazin
 2-Chlor-4-äthylamino-6,2-methoxypropyl-2-
 amino-1,3,5-triazin
 2-Chlor-4-äthylamino-6-buten-1-yl-2-amino-
 1,3,5-triazin
 2-Chlor-4,6-bisäthylamino-1,3,5-triazin
 2-Chlor-4,6-bisisopropylamino-1,3,5-triazin
 2-Chlor-4-isopropylamino-6-cyclopropylamino-
 1,3,5-triazin
 2-Azido-4-methylamino-6-isopropylamino-
 1,3,5-triazin
 2-Methylthio-4-äthylamino-6-isopropylamino-
 1,3,5-triazin
 2-Methylthio-4-äthylamino-6-tert.-butylamino-
 1,3,5-triazin
 2-Methylthio-4,6-bisäthylamino-1,3,5-triazin
 2-Methylthio-4,6-bisisopropylamino-1,3,5-tri-
 azin

2-Methoxy-4-äthylamino-6-isopropylamino-1,3,5-triazin
 2-Methoxy-4,6-bisäthylamino-1,3,5-triazin
 2-Methoxy-4,6-bisopropylamino-1,3,5-triazin
 4-Amino-6-tert.-butyl-3-methylthio-4,5-dihydro-1,2,4-triazin-5-on
 4-Amino-6-phenyl-3-methyl-4,5-dihydro-1,2,4-triazin-5-on
 4-Isobutylidenamino-6-tert.-butyl-3-methylthio-4,5-dihydro-1,2,4-triazin-5-on
 1-Methyl-3-cyclohexyl-6-dimethylamino-1,3,5-triazin-2,4-dion
 3-tert.-Butyl-5-chlor-6-methyluracil
 3-tert.-Butyl-5-brom-6-methyluracil
 3-Isopropyl-5-brom-6-methyluracil
 3-sec.-Butyl-5-brom-6-methyluracil
 3-(2-Tetrahydropyran-5-yl)-5-chlor-6-methyluracil
 3-(2-Tetrahydropyran-5-yl)-5,6-trimethylenuracil
 3-Cyclohexyl-5,6-trimethylenuracil
 2-Methyl-4-(3'-trifluormethylphenyl)-tetrahydro-1,2,4-oxadiazin-3,5-dion
 2-Methyl-4-(4'-fluorphenyl)-tetrahydro-1,2,4-oxadiazin-3,5-dion
 3-Amino-1,2,4-triazol
 1-Allyloxy-1-(4-bromphenyl)-2-[1',2',4'-triazolyl-(1')]-äthan (Salze)
 [-1-(1,2,4-Triazolyl-1')]-[1(4'-chlorphenoxy)]-3,3-dimethylbutan-2-on
 N,N-Diallylchloracetamid
 N-Isopropyl-2-chloracetanilid
 N-(Butin-1-yl-3)-2-chloracetanilid
 2-Methyl-6-äthyl-N-(propargyl)-2-chloracetanilid
 2-Methyl-6-äthyl-N-(äthoxymethyl)-2-chloracetanilid
 2-Methyl-6-äthyl-N-(2-methoxy-1-methyl-äthyl)-2-chloracetanilid
 2-Methyl-6-äthyl-N-(isopropoxycarbonyläthyl)-2-chloracetanilid
 2-Methyl-6-äthyl-N-(4-methoxypyrazol-1-yl-methyl)-2-chloracetanilid
 2-Methyl-6-äthyl-N-(pyrazol-1-yl-methyl)-2-chloracetanilid
 2,6-Dimethyl-N-(pyrazon-1-yl-methyl)-2-chloracetanilid
 2,6-Dimethyl-N-(4-methylpyrazol-1-yl-methyl)-2-chloracetanilid
 2,6-Dimethyl-N-(1,2,4-triazol-1-yl-methyl)-2-chloracetanilid
 2,6-Dimethyl-N-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl-methyl)-2-chloracetanilid
 2,6-Dimethyl-N-(1,3-dioxalan-2-yl-methyl)-2-chloracetanilid
 2,6-Dimethyl-N-(2-methoxyäthyl)-2-chloracetanilid
 2,6-Dimethyl-N-(isobutoxymethyl)-2-chloracetanilid
 2,6-Diäthyl-N-(methoxymethyl)-2-chloracetanilid
 2,6-Diäthyl-N-(n-butoxymethyl)-2-chloracetanilid
 2,6-Diäthyl-N-(äthoxycarbonylmethyl)-2-chloracetanilid
 2,3,6-Trimethyl-N-(pyrazol-1-yl-methyl)-2-chloracetanilid

2,3-Dimethyl-N-(isopropyl)-2-chloracetanilid
 2-(2-Methyl)-4-chlorphenoxy-N-methoxy-acetamid
 2-(α -Naphthoxy)-N,N-diäthylpropionamid
 2,2-Diphenyl-N,N-dimethylacetamid
 α -(3,4,5-Tribrompyrazol-1-yl)-N,N-dimethylpropionamid
 N-(1,1-Dimethylpropinyl)-3,5-dichlorbenzamid
 N-1-Naphthylphthalamidsäure
 Propionsäure-3,4-dichloranilid
 Cyclopropanecarbonsäure-3,4-dichloranilid
 Methacrylsäure-3,4-dichloranilid
 2-Methylpentancarbonsäure-3,4-dichloranilid
 N-2,4-Dimethyl-5-(trifluormethyl)-sulfonylamino-phenylacetamid
 N-4-Methyl-5-(trifluormethyl)-sulfonylamino-phenylacetamid
 2-Propionyl-amino-4-methyl-5-chlor-thiazol
 O-(Methylsulfonyl)-glykolsäure-N-äthoxymethyl-2,6-dimethylanilid
 O-(Methylaminosulfonyl)-glykolsäure-N-isopropyl-anilid
 O-(i-Propylaminosulfonyl)-glykolsäure-N-butin-1-yl-3-anilid
 O-(Methylaminosulfonyl)-glykolsäure-hexamethylenimid
 2,6-Dichlor-thiobenzamid
 2,6-Dichlorbenzonitril
 3,5-Dibrom-4-hydroxy-benzonitril (Salze)
 3,5-Dijod-4-hydroxy-benzonitril (Salze)
 3,5-Dibrom-4-hydroxy-O-2,4-dinitrophenylbenzaldoxim (Salze)
 3,5-Dibrom-4-hydroxy-O-2-cyan-4-nitrophenylbenzaldoxim (Salze)
 Pentachlorphenyl-natriumsalz
 2,4-Dichlorphenyl-4'-nitrophenyläther
 2,4,6-Trichlorphenyl-4'-nitrophenyläther
 2-Fluor-4,6-dichlorphenyl-4'-nitrophenyläther
 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-4'-nitrophenyläther
 2,4'-Dinitro-4-trifluormethyl-diphenyläther
 2,4-Dichlorphenyl-3'-methoxy-4'-nitro-phenyläther
 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-3'-äthoxy-4'-nitro-phenyläther
 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-3'-carboxy-4'-nitro-phenyläther (Salze)
 2-Chlor-4-trifluormethylphenyl-3'-äthoxycarbonyl-4'-nitrophenyläther
 2,4-Dichlorphenyl-3'-methoxycarbonyl-4'-nitrophenyläther
 2-(3,4-Dichlorphenyl)-4-methyl-1,2,4-oxadiazolidin-3,5-dion
 2-(3-tert.-Butylcarbamoxy-phenyl)-4-methyl-1,2,4-oxadiazolidin-3,5-dion
 2-(3-iso-Propylcarbamoxy-phenyl)-4-methyl-1,2,4-oxadiazolidin-3,5-dion
 2-Phenyl-3,1-benzoxazinon-(4)
 (4-Bromphenyl)-3,4,5,9,10-pentaazatetracyclo[5,4,1,0^{2,6},0^{8,11}]-dodeca-3,9-dien
 2-Äthoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranyl-methansulfonat
 2-Äthoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranyl-dimethyl-aminosulfonat

- 2-Äthoxy-2,3-dihydro-3,3-dimethyl-5-benzofuranyl-(N-methyl-N-acetyl)-aminosulfonat
3,4-Dichlor-1,2-benzisothiazol
N-4-Chlorphenyl-allylbernsteinsäureimid
2-Methyl-4,6-dinitrophenol (Salze, Ester)
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenol (Salze, Ester)
2-sec.-Butyl-4,6-dinitrophenol-acetat
2-tert.-Butyl-4,6-dinitrophenol-acetat
2-tert.-Butyl-4,6-dinitrophenol (Salze)
2-tert.-Butyl-5-methyl-4,6-dinitrophenol (Salze)
2-tert.-Butyl-5-methyl-4,6-dinitrophenol-acetat
2-sec.-Amyl-4,6-dinitrophenol (Salze, Ester)
1-(α,α -Dimethylbenzyl)-3-(4-methylphenyl)-harnstoff
1-Phenyl-3-(2-methylcyclohexyl)-harnstoff
1-Phenyl-1-benzoyl-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(4-Chlorphenyl)-1-benzoyl-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(4-Chlorphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-3-butyl-1-yl-3-harnstoff
1-(3,4-Dichlorphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(3,4-Dichlorphenyl)-1-benzoyl-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(3,4-Dichlorphenyl)-3-methyl-3-n-butyl-harnstoff
1-(4-i-Propylphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(3-Trifluormethylphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
1-($\alpha,\alpha,\beta,\beta$ -Tetrafluoräthoxyphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(3-tert.-Butylcarbamoyloxy-phenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(3-Chlor-4-methylphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(3,5-Dichlor-4-methoxyphenyl)-3,3-dimethyl-harnstoff
1-[4-(4'-Chlorphenoxy)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff
1-[4-(4'-Methoxyphenoxy)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff
1-Cyclooctyl-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(Hexahydro-4,7-methanindan-5-yl)-3,3-dimethyl-harnstoff
1-[1- oder 2-(3a,4,5,7,7a-Hexahydro)-4,7-methanoindanyl]-3,3-dimethyl-harnstoff
1-(4-Fluorphenyl)-3-carboxymethoxy-3-methyl-harnstoff
1-Phenyl-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
1-(4-Chlorphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
1-(4-Bromphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
1-(3,4-Dichlorphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
1-(3-Chlor-4-bromphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
1-(3-Chlor-4-isopropylphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
1-(3-Chlor-4-methoxyphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
1-(3-tert.-Butylphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
1-(2-Benzthiazolyl)-1,3-dimethyl-harnstoff
1-(2-Benzthiazolyl)-3-methyl-harnstoff
1-(5-Trifluormethyl-1,3,4-thiadiazolyl)-1,3-dimethyl-harnstoff
5 1-(4-Benzloxyphenyl)-3-methyl-3-methoxy-harnstoff
Imidazolidin-2-on-1-carbonsäure-iso-butylamid
1,2-Dimethyl-3,5-diphenylpyrazolium-methylsulfat
10 1,2,4-Trimethyl-3,5-diphenylpyrazolium-methylsulfat
1,2-Dimethyl-4-brom-3,5-diphenylpyrazolium-methylsulfat
1,3-Dimethyl-4-(3,4-dichlorbenzoyl)-5-[(4-methylphenylsulfonyl)-oxy]-pyrazol
15 2,3,5-Trichlor-pyridinol-(4)
1-Methyl-3-phenyl-5-(3'-trifluormethylphenyl)-pyridon-(4)
1-Methyl-4-phenyl-pyridiniumchlorid
20 1,1-Dimethylpyridiniumchlorid
3-Phenyl-4-hydroxy-6-chlorpyridazin
1,1'-Dimethyl-4,4'-dipyridylium-di(methylsulfat)
1,1'-Di-(3,5-dimethylmorpholin-carbonylmethyl)-4,4'-dipyridylium-dichlorid
25 1,1'-Äthyl-2,2'-dipyridylium-dibromid
3-[1-(N-Äthoxyamino)-propyliden]-6-äthyl-3,4-dihydro-2-H-pyran-2,4-dion
3-[1-(N-Allyloxyamino)-propyliden]-6-äthyl-3,4-dihydro-2-H-pyran-2,4-dion
30 2-[1-(N-Allyloxyamino)-propyliden]-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion (Salze)
2-[1-(N-Allyloxyamino-butyliden)-5,5-dimethylcyclohexan-1,3-dion (Salze)
2-[1-(N-Allyloxyamino-butyliden)-5,5-dimethyl-4-methoxycarbonyl-cyclohexan-1,3-dion (Salze)
35 2-Chlorphenoxyessigsäure (Salze, Ester, Amide)
4-Chlorphenoxyessigsäure (Salze, Ester, Amide)
2,4-Dichlorphenoxyessigsäure (Salze, Ester, Amide)
40 2,4,5-Trichlorphenoxyessigsäure (Salze, Ester, Amide)
2-Methyl-4-chlorphenoxyessigsäure (Salze, Ester, Amide)
45 3,5,6-Trichlor-2-pyridinyl-oxyessigsäure (Salze, Ester, Amide)
 α -Naphthoxyessigsäuremethylester
2-(2-Methylphenoxy)-propionsäure (Salze, Ester, Amide)
50 2-(4-Chlorphenoxy)-propionsäure (Salze, Ester, Amide)
2-(2,4-Dichlorphenoxy)-propionsäure (Salze, Ester, Amide)
55 2-(2,4,5-Trichlorphenoxy)-propionsäure (Salze, Ester, Amide)
2-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-propionsäure (Salze, Ester, Amide)
4-(2,4-Dichlorphenoxy)-buttersäure (Salze, Ester, Amide)
60 4-(2-Methyl-4-chlorphenoxy)-buttersäure (Salze, Ester, Amide)
Cyclohexyl-3-(2,4-dichlorphenoxy)-acrylat
9-Hydroxyfluoren-carbonsäure-(9) (Salze, Ester)
65 2,3,6-Trichlorphenyl-essigsäure (Salze, Ester)

4-Chlor-2-oxo-benzothiazolin-3-yl-essigsäure (Salze, Ester)
 Gibellerinsäure (Salze)
 Dinatrium-methylarsonat
 Mononatriumsalz der Methylarsonsäure
 N-Phosphon-methyl-glycin (Salze)
 N,N-Bis(phosphonmethyl)-glycin (Salze)
 2-Chloräthanphosphonsäure-2-chloräthylester
 Ammonium-äthyl-carbamoyl-phosphonat
 Di-n-butyl-1-n-butylamino-cyclohexyl-phosphonat
 Trithiobutylphosphit
 O,O-Diisopropyl-5-(2-benzosulfonylamino-äthyl)-phosphordithionat
 2,3-Dihydro-5,6-dimethyl-1,4-dithiin-1,1,4,4-tetraoxid
 5-tert.-Butyl-3-(2,4-dichlor-5-isopropoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazolon-(2)
 4,5-Dichlor-2-trifluormethyl-benzimidazol (Salze)
 1,2,3,6-Tetrahydropyridazin-3,6-dion (Salze)
 Bernsteinsäure-mono-N-dimethylhydrazid (Salze)
 (2-Chloräthyl)-trimethyl-ammoniumchlorid
 (2-Methyl-4-phenylsulfonyl)-trifluormethansulfonanilid
 1,1-Dimethyl-4,6-diisopropyl-5-indanyläthylketon
 2-[1-(2,5-Dimethylphenyl)-äthylsulfonyl]-pyridin-N-oxid
 Natriumchlorat
 Ammoniumrhodanid
 Calciumcyanamid

Ausserdem ist es nützlich, die neuen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Herbiziden auch noch mit weiteren Pflanzenschutzmitteln gemischt gemeinsam auszubringen, beispielsweise mit Mitteln zur Bekämpfung von Schädlingen oder phytopathogenen Pilzen bzw. Bakterien. Von Interesse ist ferner die Mischbarkeit mit Mineralsalzlösungen, welche zur Behebung von Ernährungs- oder Spurenelementmängeln eingesetzt werden.

Zur Aktivierung der herbiziden Wirkung können Netz- und Haftmittel sowie nicht-phytotoxische Öle und Ölkonzentrate zugesetzt werden.

Der Einfluss verschiedener Vertreter der erfindungsgemässen Verbindungen auf das Wachstum von unerwünschten und erwünschten Pflanzen wird durch Gewächshausversuche gezeigt:

Als Kulturgefässe dienten Plastikblumentöpfe mit 300 cm³ Inhalt und lehmigem Sand mit etwa 1,5% Humus als Substrat. Die Samen der Testpflanzen entsprechend Tabelle 1 wurden, nach Arten getrennt, flach eingesät. Bei *Cyperus esculentus* wurden vorgekeimte Knollen genommen.

Tabelle 1 – Liste der Pflanzennamen

Botanischer Name (Abk. in Tabelle)	Deutscher Name	Englischer Name
<i>Abutilon theophrasti</i> <i>Amaranthus retroflexus</i>	Chinesischer Hanf zurückgekrümmter Fuchsschwanz	velvet leaf redroot pigweed

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Bei Voraufaufbehandlung wurden die Wirkstoffe unmittelbar danach auf die Erdoberfläche aufgebracht. Sie wurden hierbei in Wasser als Verteilungsmittel suspendiert oder emulgiert und mittels fein verteilenden Düsen gespritzt. Nach dem Aufbringen der Mittel wurden die Gefässe leicht beregnet, um Keimung und Wachstum in Gang zu bringen und die chemischen Mittel zu aktivieren. Dann wurden die Gefässe mit durchsichtigen Plastikhauben abgedeckt, bis die Pflanzen angewachsen waren. Diese Abdeckung bewirkte ein gleichmässiges Keimen der Testpflanzen, sofern dies nicht durch die Chemikalien beeinträchtigt wurde.

Zum Zwecke der Nachaufaufbehandlung zog man die Pflanzen je nach Wuchsform in den Versuchsgefässen erst bis zu einer Höhe von 3 bis 10 cm an und behandelte sie danach. Einige Pflanzenarten waren dabei direkt in die zu behandelnden Töpfe gesät, andere wurden in Anzucht-schalen vorgezogen und einige Tage vor der Behandlung in die Versuchsgefässe transplantiert. Die der Nachaufaufbehandlung unterzogenen Pflanzen wurden nicht abgedeckt.

Die Versuchsgefässe wurden im Gewächshaus aufgestellt, wobei für wärmeliebende Arten wärmere Bereiche von 25 bis 40°C und für solche gemässiger Klimate Temperaturen von 15 bis 30°C bevorzugt wurden. Die Versuchsperiode erstreckte sich über 2 bis 4 Wochen. Während dieser Zeit wurden die Pflanzen gepflegt, und ihre Reaktion auf die einzelnen Behandlungen wurde ausgewertet. Bewertet wurde nach einer Skala von 0 bis 100. Dabei bedeutet 0 keine Schädigung oder normaler Ablauf und 100 kein Aufgang der Pflanzen bzw. völlige Zerstörung zumindest der oberirdischen Sprosssteile.

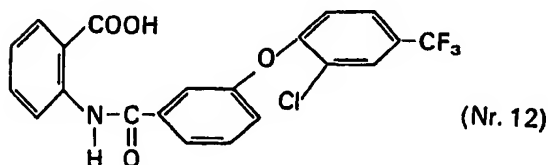
Die in den Versuchen getesteten Pflanzenarten sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Tabellen 2 bis 10 zeigen die selektive herbizide Wirkung von Vertretern der erfindungsgemässen Verbindungen. Diese richtet sich je nach Verbindung entweder spezifisch gegen einzelne breitblättrige unerwünschte Pflanzen oder gleichzeitig gegen breitblättrige und grasartige unerwünschte Pflanzen; die Wirkung umfasst auch Cyperaceen. Die erfindungsgemässen Mittel können sowohl im Vor- als auch im Nachaufaufverfahren eingesetzt werden; bevorzugt ist jedoch die Nachaufaufanwendung. Eine besondere Ausbringungstechnik besteht darin, dass die Wirkstoffe mit Hilfe der Spitzgeräte so gespritzt werden, dass die Blätter empfindlicher Kulturpflanzen nach Möglichkeit nicht getroffen werden, während die Wirkstoffe auf die darunterliegende Bodenfläche oder dort wachsende unerwünschte Pflanzen gelangen (post-directed, lay-by).

Botanischer Name (Abk. in Tabelle)	Deutscher Name	Englischer Name
<i>Arachis hypogaea</i>	Erdnuss	peanuts (groundnuts)
<i>Beta vulgaris</i>	Zuckerrübe	sugarbeets
<i>Bromus spp.</i>	Trespearten	broome
<i>Bidens pilosa</i>	Zweizahn	hairy beggarticks
<i>Centaurea cyanus</i>	Kornblume	cornflower
<i>Chenopodium album</i>	Weisser Gänsefuss	lambsquarters (goosefoot)
<i>Chrysanthemum segetum</i>	Saatwucherblume	corn marigold
<i>Cyperus esculentus</i>	Erdmandel	yellow nutsedge
<i>Cyperus ferox</i>		
<i>Datura stramonium</i>	Gemeiner Stechapfel	Jimsonweed
<i>Digitaria sanguinalis</i>	Blutfingerhirse	large crabgrass
<i>Euphoria geniculata</i>	Südamerik. Wolfsmilchart	Southamerican member of the spurge family
<i>Glycine max</i>	Sojabohnen	soybeans
<i>Helianthus annuus</i>	Sonnenblume	sunflowers
<i>Ipomoea spp.</i>	Prunkwindearten	morningglory
<i>Nicandra physaloides</i>	Giftbeere	apple-of-Peru
<i>Oryza sativa</i>	Reis	rice
<i>Pisum sativum</i>	Erbsen	English peas
<i>Polygonum persicaria</i>	Flohknöterich	ladystumb
<i>Sesbania exaltata</i>	Turibaum	hemp sesbania (coffeeweed)
<i>Setaria spp.</i>	Borstenhirsearten	foxtail spp.
<i>Asclepias syriaca</i>		milkweed
<i>Sinapis alba</i>	Weisser Senf	white mustard
<i>Solanum nigrum</i>	Schwarzer Nachtschatten	black nightshade
<i>Triticum aestivum</i>	Weizen	wheat
<i>Zea mays</i>	Mais	Indian corn
<i>Acanthospermum hispidum</i>		bristly starbur
<i>Asclepias spp.</i>	Seidenpflanze	milkweed
<i>Avena fatua</i>	Flughafer	wild oats
<i>Centaurea cyanus</i>	Kornblume	cornflower
<i>Hordeum vulgare</i>	Gerste	barley
<i>Lamium amplexicaule</i>	stengelumfassende Taubnessel	henbit
<i>Mercurialis annua</i>	einjähriges Bingelkraut	annual mercury
<i>Viola spp.</i>	Stiefmütterchen	pansy

Tabelle 2

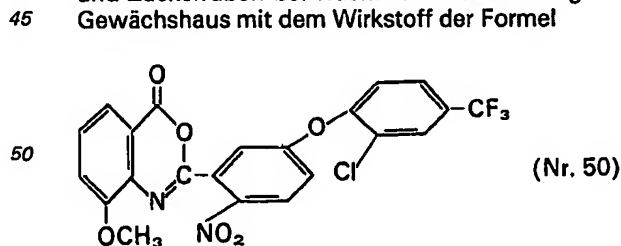
Selektive Beseitigung von Melden in Zuckerrüben und anderen Kulturen bei Nachaufaunwendung im Gewächshaus mit dem Wirkstoff der Formel



Testpflanzen	Schädigung [%] bei Aufwandmengen von	
	1,0	0,4 kg a.S./ha
<i>Beta vulgaris</i>	0	0
<i>Helianthus annuus</i>	0	0
<i>Pisum sativum</i>	0	0
<i>Chenopodium album</i>	99	99

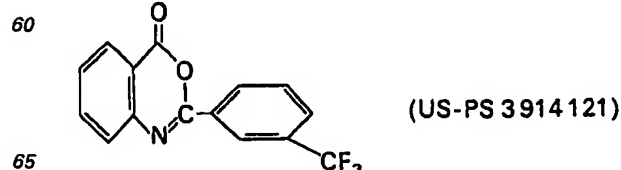
Tabelle 3

Selektive Bekämpfung von Amaranth in Weizen und Zuckerrüben bei Nachaufaunwendung im Gewächshaus mit dem Wirkstoff der Formel



55

Vergleichsmittel ist der Wirkstoff der Formel

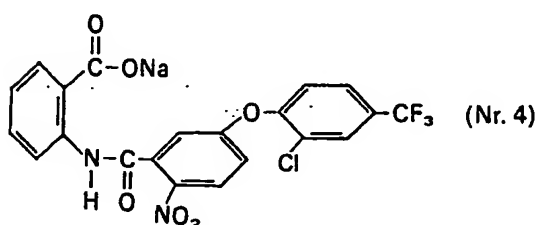


65

Testpflanzen	Schädigung [%] bei Aufwandmengen von	
	0,5 kg Wirkstoff Nr. 50/ha	0,5 kg Vergleichsmittel/ha
<i>Beta vulgaris</i>	10	95
<i>Triticum aestivum</i>	10	0
<i>Amaranthus retroflexus</i>	90	16

Tabelle 4

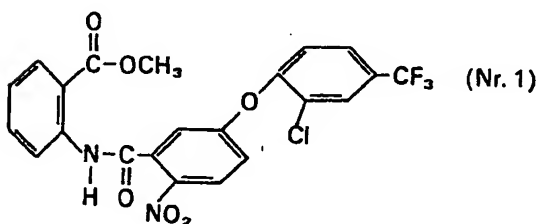
Beseitigung von unerwünschten Gräsern und *Cyperus* in verschiedenen Kulturen bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus mit dem Wirkstoff der Formel



Testpflanzen	Schädigung [%] bei einer Aufwandmenge von	
	0,4 kg a.S./ha	
<i>Arachis hypogaea</i>	0	
<i>Glycine max</i>	12	
<i>Oryza sativa</i>	10	
<i>Pisum sativum</i>	0	
<i>Zea mays</i>	10	
<i>Cyperus esculentus</i>	80	
<i>Setaria spp.</i>	80	

Tabelle 5

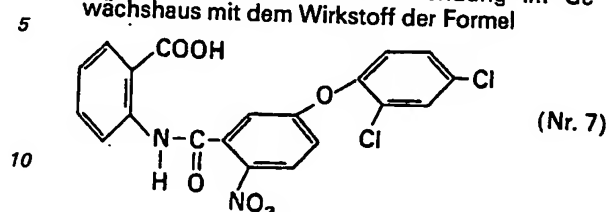
Bekämpfung von Blutfingerhirse in Soja und Reis bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus mit dem Wirkstoff der Formel



Testpflanzen	Schädigung [%] bei einer Aufwandmenge von	
	0,5 kg a.S./ha	
<i>Glycine max</i>	0	
<i>Oryza sativa</i>	0	
<i>Digitaria sanguinalis</i>	80	

Tabelle 6

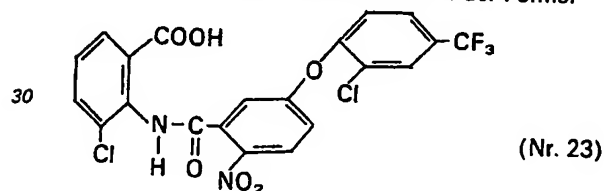
Bekämpfung von *Cyperus spp.* in Erdnüssen und Reis bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus mit dem Wirkstoff der Formel



Testpflanzen	Schädigung [%] bei Aufwandmengen von	
	0,5	0,25 kg a.S./ha
<i>Arachis hypogaea</i>	0	—
<i>Oryza sativa</i>	10	0
<i>Cyperus ferax</i>	100	100

Tabelle 7

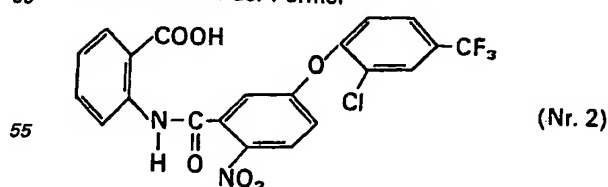
Selective Bekämpfung von breitblättrigen Unkräutern in Erdnüssen bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus mit dem Wirkstoff der Formel



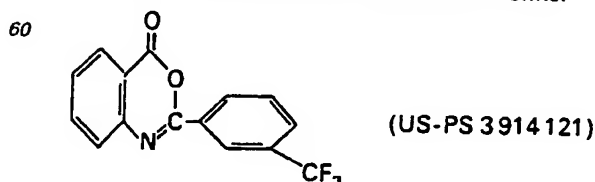
Testpflanzen	Schädigung [%] bei einer Aufwandmenge von	
	0,4 kg a.S./ha	
<i>Arachis hypogaea</i>	0	
<i>Euphorbia geniculata</i>	85	
<i>Solanum nigrum</i>	80	

Tabelle 8

Bekämpfung unerwünschter Pflanzen in verschiedenen landwirtschaftlichen Kulturen bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus mit dem Wirkstoff der Formel



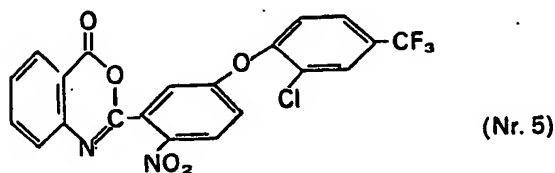
Vergleichsmittel ist der Wirkstoff der Formel



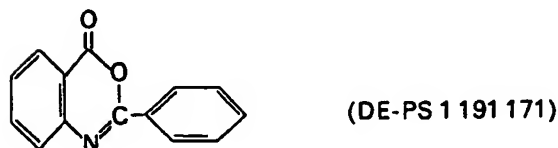
Testpflanzen	Schädigung [%] bei einer Aufwandmenge von	
	0,25 kg Wirkst. Nr. 2/ha	0,25 kg Vergleichsm./ha
<i>Arachis hypogaea</i>	10	0
<i>Glycine max</i>	10	22
<i>Oryza sativa</i>	2	0
<i>Pisum sativum</i>	10	2
<i>Abutilon theophrasti</i>	100	10
<i>Bromus spp.</i>	80	0
<i>Chrysanthemum segetum</i>	100	82
<i>Cyperus ferax</i>	99	30
<i>Digitaria sanguinalis</i>	90	0
<i>Polygonum persicaria</i>	98	60
<i>Sesbania exaltata</i>	92	90
<i>Setaria spp.</i>	90	0

Tabelle 9

Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus mit dem Wirkstoff der Formel



Vergleichsmittel ist der Wirkstoff der Formel



Testpflanzen	Schädigung [%] bei einer Aufwandmenge von	
	0,4 kg Wirkst. Nr. 5/ha	4,0 kg Vergleichsm./ha
<i>Arachis hypogaea</i>	5	0
<i>Abutilon theophrasti</i>	98	10
<i>Asclepias syriaca</i>	90	0
<i>Bidens pilosa</i>	95	20
<i>Datura stramonium</i>	85	10
<i>Digitaria sanguinalis</i>	90	—
<i>Euphorbia geniculata</i>	98	20
<i>Nicandra physaloides</i>	100	98
<i>Setaria spp.</i>	80	0
<i>Sinapis alba</i>	95	95
<i>Solanum nigrum</i>	100	65

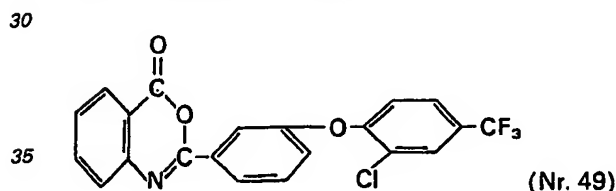
Tabelle 10

Herbizide Wirkung bei Vor- und Nachauflaufanwendung im Gewächshaus

Wirkstoff Nr.	Aufwandmenge [kg a.S./ha]	Testpflanzen und Schädigung [%]		
		Vorauflauf <i>Sinapis alba</i>	Nachauflauf <i>Centaurea cyanus</i>	Nachauflauf <i>Ipomoea spp.</i>
21	3,0	100	90	—
15	3,0	100	90	90
29	3,0	90	90	—
37	3,0	100	100	100
30	3,0	90	100	—
55	3,0	—	90	80
45	3,0	100	100	100
51	3,0	90	100	100
38	3,0	100	100	100

Tabelle 11

Selektive Bekämpfung unerwünschter breitblättriger Pflanzen in Gramineenkulturen bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus mit dem Wirkstoff der Formel



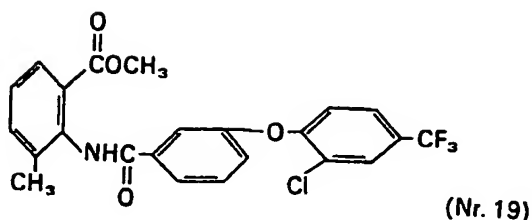
Testpflanzen	Schädigung [%] bei kg/ha a.S.	
	1,0	2,0
<i>Hordeum vulgare</i>	0	0
<i>Oryza sativa</i>	10	10
<i>Triticum aestivum</i>	0	0
<i>Acanthospermum hispidum</i>	100	100
<i>Asclepias spp.</i>	98	100
<i>Chenopodium album</i>	100	100
<i>Chrysanthemum segetum</i>	100	100
<i>Euphorbia geniculata</i>	100	100
<i>Lamium amplexicaule</i>	80	80
<i>Nicandra physaloides</i>	100	100
<i>Solanum nigrum</i>	75	75
<i>Sinapis alba</i>	80	100

0 = keine Schädigung

100 = Pflanzen völlig abgestorben

Tabelle 12

Selektive Bekämpfung unerwünschter Pflanzen bei Nachauflaufanwendung im Gewächshaus mit dem Wirkstoff der Formel

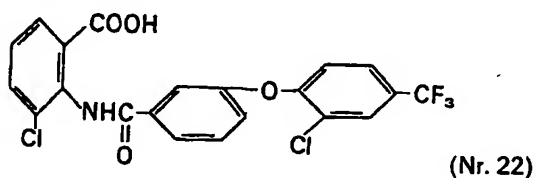


Testpflanzen	Schädigung [%] bei 0,5 kg/ha a.S.
<i>Triticum aestivum</i>	5
<i>Amaranthus retroflexus</i>	100
<i>Avena fatua</i>	80
<i>Ipomoea spp.</i>	95

0 = ohne Schädigung
100 = Pflanzen völlig abgestorben

Tabelle 13

Bekämpfung von breitblättrigen unerwünschten Pflanzen in Getreide bei Nachaufaufenwendung im Gewächshaus mit dem Wirkstoff der Formel

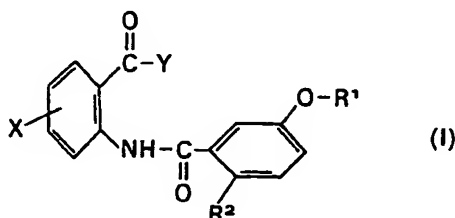


Testpflanzen	Schädigung [%] bei kg/ha a.S.	
	1,0	2,0
<i>Triticum aestivum</i>	5	5
<i>Centaurea cyanus</i>	98	98
<i>Ipomoea spp.</i>	100	100
<i>Mercurialis annua</i>	95	95
<i>Sinapis alba</i>	100	100
<i>Viola spp.</i>	80	90

0 = ohne Schädigung
100 = Pflanzen völlig abgestorben

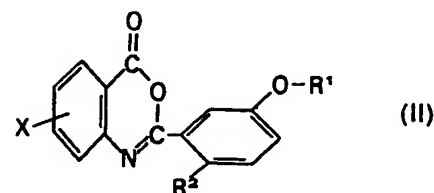
Patentansprüche

1. Substituierte N-Benzoylanthranilsäurederivate der Formel I:

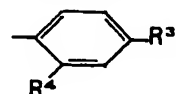


und deren Anhydroverbindungen der Formel II:

5



in denen
R¹ für einen substituierten Phenylrest der Formel:



15

wobei R³ und R⁴ jeweils unabhängig voneinander Halogen oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,

R² für Wasserstoff oder Nitro,

20

X für Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Alkoxy mit jeweils 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und

Y für den Rest -OR^a, in dem R^a Wasserstoff, ein Alkalimetallkation oder Alkyl mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen bedeutet, stehen.

25

2. Natriumsalz der N-3'-(2''-Chlor-4''-trifluormethyl-phenoxy)-6'-nitrobenzoylanthranilsäure.

3. 2-[3'-(2''-Chlor-4''-trifluormethyl-phenoxy)-6'-nitro-phenyl]-4H-1,3-benzoxazin-4-on.

30

4. N-3'-(2''-Chlor-4''-trifluormethyl-phenoxy)-benzoylanthranilsäure.

5. Herbizid, enthaltend mindestens ein N-Benzoylanthranilsäurederivat der Formel I und/oder eine Anhydroverbindung der Formel II gemäss Anspruch 1.

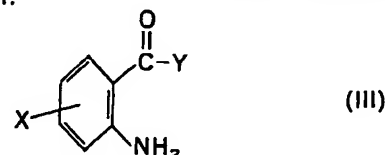
35

6. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Herbizid, enthaltend mindestens ein N-Benzoylanthranilsäurederivat der Formel I und/oder eine Anhydroverbindung der Formel II gemäss Anspruch 1, verwendet.

40

7. Verfahren zur Herstellung von N-Benzoylanthranilsäurederivaten der Formel I, dadurch gekennzeichnet, dass man Anthranilsäurederivate der Formel III:

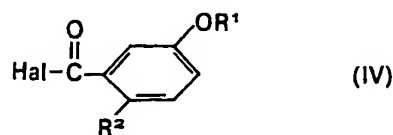
45



50

in der X und Y die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit ungefähr stöchiometrischen Mengen eines substituierten Benzoylhalogenids der Formel IV:

55



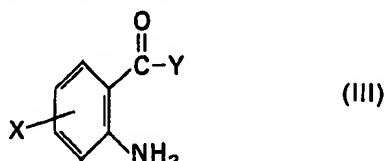
60

in der R¹ und R² die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, in wässrigem alkalischem Medium oder gegebenenfalls in Gegenwart eines säurebindenden Mittels in einem inerten organischen Lösungsmittel

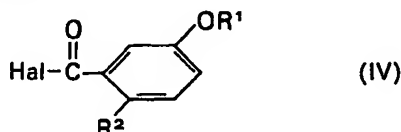
65

bei einer Temperatur im Bereich zwischen -30 und $+150^{\circ}\text{C}$ umgesetzt.

8. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel II, dadurch gekennzeichnet, dass man Anthranilsäurederivate der Formel III:

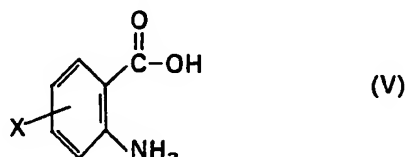


in der X und Y die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben, mit mindestens dem zweifachen molaren Überschuss eines substituierten Benzoylhalogenids der Formel IV:

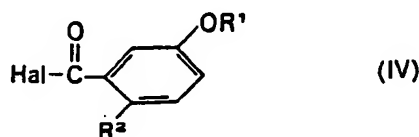


in der R¹ und R² die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, in Gegenwart eines aromatischen tertiären Amins bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 150°C umgesetzt.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel II, dadurch gekennzeichnet, dass man Anthranilsäurederivate der Formel V:



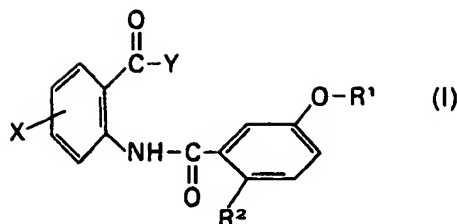
in der X die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen hat mit ungefähr stöchiometrischen Mengen eines substituierten Benzoylhalogenids der Formel IV:



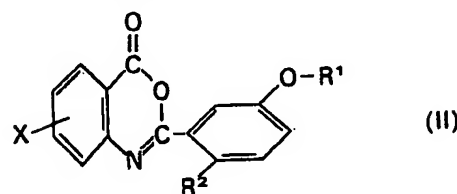
in der R¹ und R² die im Anspruch 1 genannten Bedeutungen haben und Hal für Halogen steht, in wässrigem alkalischem Medium oder gegebenenfalls in Gegenwart eines säurebindenden Mittels in einem inerten organischen Lösungsmittel bei einer Temperatur im Bereich zwischen -30 und $+150^{\circ}\text{C}$ zu einem N-Benzoylanthranilsäurederivat der Formel I umgesetzt und dieses dann in Gegenwart eines wasserentziehenden Mittels bei einer Temperatur im Bereich zwischen 0 und 150°C cyclisiert.

Claims

Substituted N-benzoylanthranilic acid derivatives of the formula I:

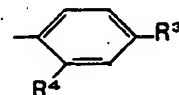


and their anhydro compounds, of the formula II



where

R¹ is a substituted phenyl of the formula



where R³, R⁴ are each, independently of one another, halogen or haloalkyl of 1 to 4 carbon atoms,

R² is hydrogen or nitro,

X is hydrogen, halogen, alkyl or alkoxy each of 1 to 4 carbon atoms, and

Y is $-\text{OR}^e$ where R^e is hydrogen, an alkali metal cation or alkyl of up to 4 carbon atoms.

2. The sodium salt of N-3'-(2''-chloro-4''-trifluoromethylphenoxy)-6'-nitrobenzoylanthranilic acid.

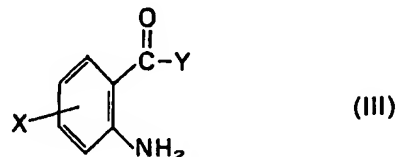
3. 2-[3'-(2''-Chloro-4''-trifluoromethylphenoxy)-6'-nitro-phenyl]-4H-1,3-benzoxazin-4-one.

4. N-3'-2''-Chloro-4''-trifluoromethylphenoxy)-benzoyl-anthranilic acid.

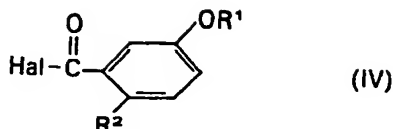
5. A herbicide containing at least one N-benzoylanthranilic acid derivative of the formula I, and/or an anhydro compound of the formula II, as claimed in claim 1.

6. A process for combating the growth of unwanted plants, wherein a herbicide is employed which contains at least one N-benzoylanthranilic acid derivative of the formula I, and/or an anhydro compound of the formula II, as claimed in claim 1.

7. A process for the production of N-benzoylanthranilic acid derivatives of the formula I wherein anthranilic acid derivatives of the formula III:



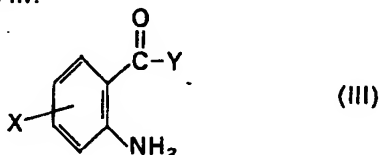
where X and Y have the meanings given in claim 1, are reacted with about stoichiometric amounts of a substituted benzoyl halide of the formula IV:



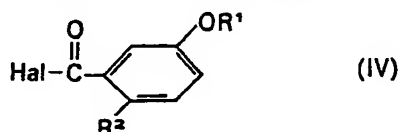
where R¹ and R² have the meanings given in claim 1 and Hal is halogen, in an aqueous alkaline medium or,

where appropriate, in the presence of an acid-binding agent in an inert organic solvent at from -30 to +150°C.

8. A process for the production of compounds of the formula II wherein anthranilic acid derivatives of the formula III:

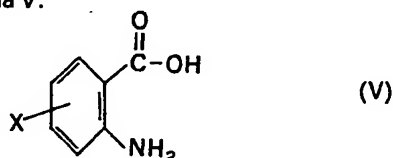


where X and Y have the meanings given in claim 1, are reacted with at least twice the molar excess of a substituted benzoyl halide of the formula IV:

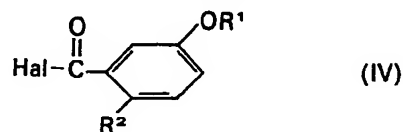


where R¹ and R² have the meanings given in claim 1 and Hal is halogen, in the presence of an aromatic tertiary amine at between 0 and 150°C.

9. A process for the preparation of compounds of the formula II wherein anthranilic acid derivatives of the formula V:



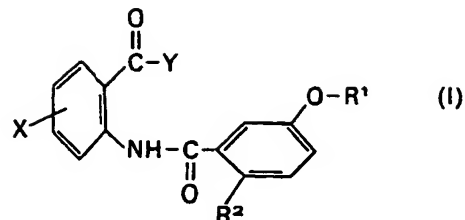
where X as the meanings given in claim 1, are reacted with approximately stoichiometric amounts of a substituted benzoyl halide of the formula IV:



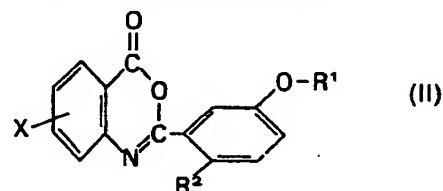
where R¹ and R² have the meanings given in claim 1, and Hal is halogen, in an aqueous alkaline medium or, if desired, in the presence of an acid-binding agent in an inert organic solvent at a temperature in the range of from -30 to +150°C to give an N-benzoylanthranilic acid derivative of the formula I and the latter is then cyclized in the presence of a dehydrating agent at a temperature in the range between 0 and 150°C.

Revendications

1. Dérivés substitués d'acide N-benzoylanthranilique de formule I:

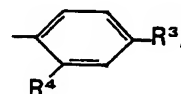


et leurs composés anhydro de formule II:



dans lesquelles

R¹ représente un reste phényle substitué de formule



R³ et R⁴ étant chacun, indépendamment l'un de l'autre, un halogène ou halogénalkyle à 1 à 4 atomes de carbone,

R² représente hydrogène ou nitro,

X hydrogène, halogène, alkyle ou alcoxy ayant chacun 1 à 4 atomes de carbone, et

Y le reste -OR⁵, où R⁵ représente hydrogène, un cation métal alcalin ou un alkyle ayant jusqu'à 4 atomes de carbone.

2. Sel de sodium de l'acide N-3'-(2''-chloro-4''-trifluorométhyl-phénoxy)-6'-nitrobenzoylanthranilique.

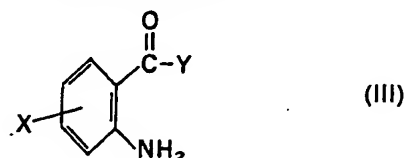
3. 2-[3'-(2''-chloro-4''-trifluorométhyl-phénoxy)-6'-nitro-phényl]-4H-1,3-benzoxazin-4-one.

4. Acide N-3'-(2''-chloro-4''-trifluorométhyl-phénoxy)-benzoylanthranilique.

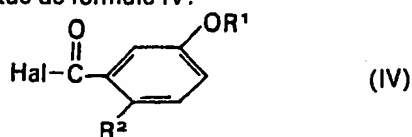
5. Herbicide contenant au moins un dérivé d'acide N-benzoylanthranilique de formule I et/ou un composé anhydro de formule II selon la revendication 1.

6. Procédé de lutte contre la croissance indésirable des plantes, caractérisé par le fait qu'on utilise un herbicide contenant au moins un dérivé d'acide N-benzoylanthranilique de formule I et/ou un composé anhydro de formule II selon la revendication 1.

7. Procédé de préparation de dérivés d'acide N-benzoylanthranilique de formule I, caractérisé par le fait qu'à une température comprise entre -30 et +150°C, en milieu alcalin aqueux ou éventuellement en présence d'un agent liant les acides, dans un solvant organique inerte, on fait réagir un dérivé d'acide anthranilique de formule III:

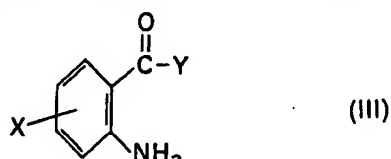


dans laquelle X et Y ont les significations indiquées dans la revendication 1, avec des quantités à peu près stœchiométriques d'un halogénure de benzoyle substitué de formule IV:

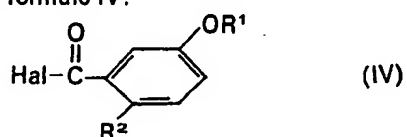


dans laquelle R¹ et R² ont les significations indiquées dans la revendication 1 et Hal représente un halogène.

8. Procédé de préparation de composés de formule II, caractérisé par le fait qu'à une température comprise entre 0 et 150°C, en présence d'une amine tertiaire aromatique, on fait réagir des dérivés d'acide anthranilique de formule III:

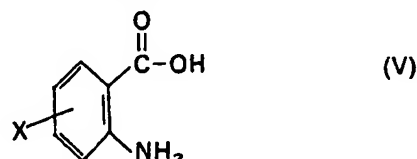


dans laquelle X et Y ont les significations indiquées dans la revendication 1, avec au moins le double excès molaire d'un halogénure de benzoyle substitué de formule IV:

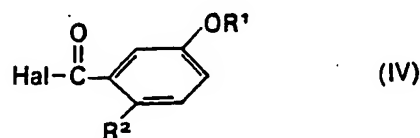


dans laquelle R¹ et R² ont les significations indiquées dans la revendication 1 et Hal représente un halogène.

9. Procédé de préparation de composés de formule II, caractérisé par le fait qu'à une température comprise entre -30 et +150°C, en milieu alcalin aqueux ou éventuellement en présence d'un agent liant les acides, dans un solvant organique inerte, on fait réagir un dérivé d'acide anthranilique de formule V:



dans laquelle X a la signification indiquée dans la revendication 1, avec des quantités à peu près stœchiométriques d'un halogénure de benzoyle substitué de formule IV:



dans laquelle R¹ et R² ont les significations indiquées dans la revendication 1 et Hal représente un halogène pour obtenir un dérivé d'acide N-benzoylanthranilique de formule I qu'on cyclise ensuite en présence d'un agent déshydratant à une température comprise entre 0 et 150°C.

35

40

45

50

55

60

65

23

THIS PAGE BLANK (USPTO)